

Академик А. А. БАЛАНДИН и Г. М. МАРУКЯН

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ МОНО- И ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

В предыдущей статье (4) был отмечен интересный факт, что для соответствующих моно- и диалкилбензолов,  $C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}$  и  $C_6H_4(C_nH_{2n+1})_2$ , где  $n \geq 2$ , каталитическая дегидрогенизация происходит практически с одинаковой скоростью. Такая закономерность была обнаружена для этил- и *o*-, *m*- и *p*-диэтилбензолов, для изопропил- и *p*-диизопропилбензола и для втор. бутил- и *p*-дивтор. бутилбензола. Ниже этот вопрос исследуется более подробно. Аппаратура, все исходные препараты и метод анализа были те же, что и прежде (1).

Над медно-хромовым катализатором (1) проводились попеременно этилбензол и *p*-диэтилбензол. Условия были следующие. Катализатор в промежутках между опытами не регенерировался; длина слоя его 11 см, диаметр трубки 15 мм; температура 625°C; пары углеводородов разбавлялись углекислотой (1:2, мол.); объемная скорость, которая, согласно предыдущим данным, мало влияет на выход, составляла 500 мл (жидк.)/л.ч. для этилбензола и имела эквивалентное значение для диэтилбензола. Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что со свежерегенерированным катализатором этилбензол дегидрируется быстрее (оп. № 243—52,1%), чем диэтилбензол (оп. 244—41,0%), однако по мере утомления катализатора эта разница сглаживается, и в дальнейшем проценты дегидрогенизации этилбензола и *p*-диэтилбензола становятся практически одинаковыми (например, оп. №№ 249 и 250—38,8 и 39,0%). При этом результаты анализа (проценты непредельных в конденсате) везде рассчитаны для моноалкилбензола на образование одной двойной связи, а для диалкилбензола на образование двух двойных связей. Из экономии места в табл. 1 помещены только некоторые из вполне аналогичных друг другу данных. Подобные наблюдения воспроизводились неоднократно.

Очень существенным является вопрос о том, происходит ли дегидрогенизация диэтилбензола параллельно для обеих двойных связей с образованием дивинилбензола, или же последовательно— сначала для одной двойной связи, причем образуется этилстирол, а затем для второй двойной связи с образованием дивинилбензола. Для решения этого вопроса была подвергнута озонированию фракция катализата от дегидрогенизации *p*-диэтилбензола при 625°, кипевшая при 66—79°/14 мм и содержавшая 46,3% непредельных. Озонид разложен водной  $H_2O_2$  (10%), причем получена муравьиная кислота в количестве 97,1% (определение каломельным методом) и выделена терефталевая кислота (возгонявшаяся вблизи 300°) в количестве 78,2%; указанные выше проценты даны в расчете на дивинилбензол.; *p*-этилбензойной кислоты обнаружено не было.

Отсюда следует, что при каталитической дегидрогенизации *p*-диэтилбензола в основном получается *p*-дивинилбензол, а не *p*-этилстирол, несмотря на то, что дегидрогенизация здесь была достаточно далека от своего завершения и не доходила еще и до половины.

Таблица 1

Дегидрогенизация этил- и *p*-диэтилбензола, 625°; катализатор  $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 20 мл. Продолжительность опыта 1 час. Перед опытом № 243 катализатор регенерирован воздухом

№ оп. п/п.	Дегидрируемое вещество	% непредельных в конденсате
243	Этилбензол . . . . .	52,1
244	Диэтилбензол . . . . .	41,0
245	Этилбензол . . . . .	44,8
246	Диэтилбензол . . . . .	36,4
247	Этилбензол . . . . .	44,1
248	Диэтилбензол . . . . .	35,2
249	Этилбензол . . . . .	38,8
250	Диэтилбензол . . . . .	39,0
251	Этилбензол . . . . .	(43,1)
253	Диэтилбензол . . . . .	36,0
254	Этилбензол . . . . .	35,2
255	Диэтилбензол . . . . .	36,6
260	Этилбензол . . . . .	41,4
261	Диэтилбензол . . . . .	40,0

Таблица 2

Дегидрогенизация изопрропил- и *p*-диизопрропилбензола, 625°; катализатор  $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 23 мл, разбавление  $\text{CO}_2$ , 1:2 мол., объемная скорость 400—500 мл (жидк.)/л. ч.

№ оп. п/п.	Время с начала действия катализатора, час	Дегидрируемое вещество	% непредельных в конденсате
298	9,25	Этилбензол . . . . .	42,5
299	15,5	Диизопрропилбензол . . . . .	51,8
300	16,33	Изопрропилбензол . . . . .	56,6
301	17,33	Диизопрропилбензол . . . . .	50,7
304	19,5	Изопрропилбензол . . . . .	56,5
305	20,0	Диизопрропилбензол . . . . .	50,2
306	21,0	Изопрропилбензол . . . . .	53,0
313	26,25	Диизопрропилбензол . . . . .	53,3
316	29,0	Изопрропилбензол . . . . .	53,0
317	30,0	Диизопрропилбензол . . . . .	50,2
318	31,0	Изопрропилбензол . . . . .	51,8
319	32,0	Диизопрропилбензол . . . . .	51,0
320	33,0	Изопрропилбензол . . . . .	51,8
346	58,0	Диизопрропилбензол . . . . .	51,2
347	59,0	Изопрропилбензол . . . . .	50,4
834	60,0	Диизопрропилбензол . . . . .	52,5

Дальнейшие опыты касались дегидрогенизации изопрропилбензола и *p*-диизопрропилбензола (табл. 2). Образец данного медно-хромового катализатора действовал перед тем без регенерации в течение 9 час. 15 мин., после чего его активность по этилбензолу составляла 42,5% (оп. № 298). При попеременном проведении над ним (тоже без регенерации) изопрропил- и *p*-диизопрропилбензола дегидрогенизация усилилась в соответствии с найденным в предыдущей работе (1). Как и в табл. 1, можно заметить, что скорость для однозамещенного бензола — изопрропилбензола — сначала несколько больше, чем для двузамещенного — *p*-диизопрропилбензола (оп. № 300 — процент непредельных 56,6% и оп. № 301 — 50,7%, см. табл. 2), но постепенно и эта небольшая разница сглаживается, и в течение всего дальнейшего времени и то и другое вещество дегидрируются одинаково — приблизительно на 50%. Интересно отметить, что в данных опытах проведение обоих веществ над катализатором чередовалось 23 раза и происходило в течение 54 час. работы, причем результат каждый раз воспроизводился, а активность катализатора по диизопрропилбензолу за это время не снизилась. Всего данный образец катализатора находился в действии 63 часа. Как и в табл. 1, в табл. 2 приведены не все, а только некоторые характерные данные из этой серии опытов, причем другие данные совершенно аналогичны.

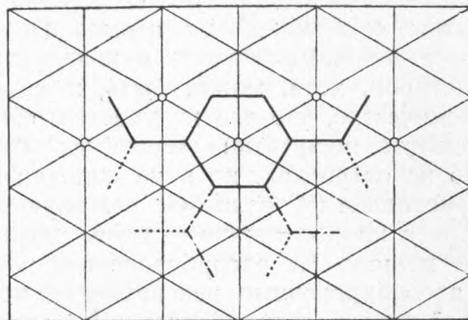
Таким образом, закономерность, касающаяся одинаковой скорости дегидрогенизации моно- и диалкилбензолов (см. выше), при более

детальном исследовании находит свое подтверждение. Более того, оказывается, что каталитическая дегидрогенизация диалкилбензола в основном происходит параллельно в обеих боковых цепях и притом с одинаковой скоростью в каждой цепи.

Подобные результаты получаются не только при одной, но и при других температурах, откуда следует, что и энергии активации соответствующих моно- и диалкилбензолов также должны быть практически одинаковы.

Переходим к интерпретации наблюдаемых фактов. Рентгеноструктурное исследование, проведенное в нашей лаборатории проф. А. М. Рубинштейном\*, показало, что данный медно-хромовый катализатор обладает кристаллической структурой и что линии его принадлежат решеткам металлической меди и окиси хрома. Заметим, что структура и параметр решетки меди таковы, что грань (111) последней вполне укладывается на слой кислородных атомов окиси хрома, характеризующийся таким же треугольным расположением атомов.

Исходя из формы и размеров молекул этилбензола и *p*-диэтилбензола, наличия гранецентрированной решетки меди с плоскостями (111) и того, что для параллельной дегидрогенизации двух этильных групп требуется два дублета, можно в соответствии с мультиплетной теорией построить модель дегидрогенизации (см. рисунок). Атомы углерода помещаются почти в центрах треугольников, образованных атомами



катализатора. Активный центр дегидрогенизации *p*-диэтилбензола состоит из 5 атомов меди (может быть, частично замещенных хромом<sup>(2)</sup>). На рисунке эти атомы отмечены кружками. Центральный атом каталитически не действует, но адсорбирует бензольное кольцо. Пунктиром обозначен другой возможный поворот этильной группы; прерывистыми линиями с точками обозначена вторая этильная группа, когда она находится в *p*- или *m*-положении. Совершенно аналогичные модели можно построить для изопропил- и втор. бутилбензолов и соответствующих двузамещенных, потому что в этих случаях сохраняется та же модель (см. рисунок), но в  $\beta$ -положении появляются заместители, причем последние направлены от поверхности, как это следует из стереохимических соображений. Для моноалкилбензолов молекулы сохраняют то же положение<sup>(3)</sup>, но отсутствует вторая алкильная группа. Можно видеть, что требования структурного соответствия молекул и катализатора удовлетворяются во всех этих случаях.

Такие модели вполне объясняют одинаковую скорость дегидрогенизации обеих боковых цепей, на катализаторе оказывающих малое взаимное влияние, при том необходимом дополнительном условии, что реагирующие молекулы расположены далеко друг от друга. В самом деле, только в последнем случае молекулы моно- и диалкилбензолов

\* Пользуемся случаем выразить А. М. Рубинштейну за это свою благодарность.

могут занимать практически одинаковое число активных центров, и при равной скорости дегидрогенизации<sup>1</sup> на вторых будет выделяться вдвое больше водорода, чем на первых.

Рассмотрим причины, могущие вызвать малую степень заполнения поверхности. Во-первых, вследствие высокой температуры адсорбционное равновесие могло бы быть смещено в сторону десорбции. Тогда мы находились бы на линейной поднимающейся части изотермы Лэнгмюра. Это предположение доступно экспериментальной проверке, однако опыт противоречит ему, так как скорость, а следовательно и заполнение, в этих условиях почти не зависят от парциального давления этилбензола<sup>(3)</sup>.

Во-вторых, активные центры дегидрогенизации (расположенные на выступах<sup>(4)</sup>) могут образовать обособленные островки. За это свидетельствует тот опытный факт, что сначала активность больше для моно-, чем для диалкилбензола (см. выше). Наиболее активные выступающие части поверхности достаточны по своим размерам, чтобы на них уместились молекулы моноалкилбензола, но слишком малы для размещения обеих алкильных групп диалкилбензола. Поэтому, например, из этилбензола образуется стирол, а из диэтилбензола не образуется дивинилбензола, хотя и может образоваться винилэтилбензол. Однако эти немногочисленные особо активные центры довольно быстро выбывают из строя вследствие покрытия образовавшимся коксом, и в дальнейшем и на моно- и на диалкилбензол действуют одинаково более крупные, но менее активные центры, состоящие из 5 атомов. Поэтому, в частности, содержание стирола и *p*-дивинилбензола в конденсате приблизительно одинаково, а *p*-этилстирол, хотя, может быть, и имеется в конденсате, но в столь малом количестве, что его не удастся обнаружить.

Пятиатомные центры (квинтеты) могли бы быть расположены, в-третьих, не только на островках, но и на сплошных гранях или, скорее, ребрах микрокристаллов<sup>(4)</sup>, если бы реагирующие молекулы действовали друг на друга на расстоянии — путем деформации решетки в их окрестности, что мешало бы адсорбироваться по соседству другим молекулам. Тогда адсорбированные реагирующие молекулы были бы разбросаны на пустой поверхности, образованной гранями или ребрами. Подобные взгляды высказывались в других случаях, и их применение здесь представляется возможным, хотя и требует дальнейшего исследования.

Согласно Твиггу и Ридилу<sup>(5)</sup>, реагирующие молекулы углеводородов почти сплошь покрывают поверхность катализатора при гидрогенизации, причем степень заполнения зависит от способности молекул геометрически укладываться без промежутков. Данные настоящей работы противоречат этой картине, но не противоречат другой, высказанной недавно<sup>(6)</sup>, интерпретации фактов, положенных в основу гипотезы указанных авторов.

Опыты проводились при участии Р. Г. Сеймович.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
23 XI 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин и Г. М. Марукян, ДАН, 55, № 2 (1947). <sup>2</sup> А. А. Баландин и Ф. Л. Козьмин, Уч. зап. МГУ, 71, 210 (1941). <sup>3</sup> А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, ЖОХ, 17 (1947). <sup>4</sup> А. А. Баландин, Г. Р. Лурье, Г. М. Марукян, ДАН, 53, 131 (1946). <sup>5</sup> E. K. Rideal, Chem. and Industry, 335 (1935); G. H. Twigg and E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 36, 533 (1940). <sup>6</sup> А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 339 (1945).